

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 1B. Méthodes physiques d'analyse

CHAP 2A-POLY Dosage par ETALONNAGE

Définition: Réaliser un dosage c'est déterminer, avec précision, la (ou la quantité de matière) d'une espèce chimique dissoute en solution.

1. Dosage par étalonnage : Principe

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution par à des solutions (solutions contenant la même espèce chimique à des concentrations

Les solutions **étalons de référence** sont préparées par

La comparaison porte sur une propriété caractéristique de l'espèce chimique à doser : couleur, absorbance, conductivité électrique, ...etc.

Il s'agit d'une **méthode de dosage non**

2. Dosage par étalonnage d'une espèce colorée : Absorbance

2.1 Dosage à l'aide d'une échelle de teinte

Lorsqu'un soluté colore la solution dans laquelle il est dissous, la teinte de cette solution varie avec la concentration de ce soluté :

- la solution est concentrée et sa teinte est foncée
- la solution est diluée et sa teinte est claire

L'échelle de teinte exploite le lien entre couleur et concentration.

Elle repose sur la préparation (souvent par dilution) d'une série de solutions de concentrations décroissantes connues et de teintes de plus en plus claires.

En comparant une solution de concentration inconnue à celle de l'échelle de teinte on peut ainsi obtenir un encadrement de cette concentration inconnue.

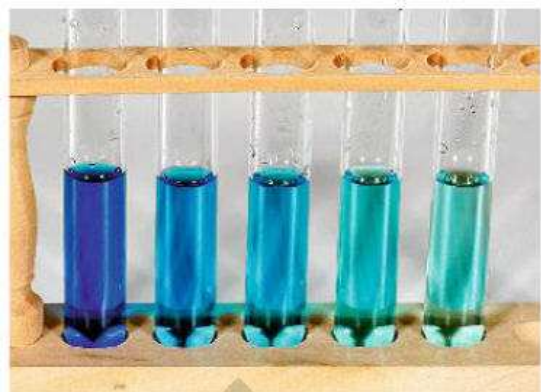


échelle de teinte a l'avantage :

- De permettre d'estimer rapidement la concentration d'une série de solutions

Mais elle a l'inconvénient:

- De ne fournir qu'un encadrement de la concentration
- De nécessiter un travail de préparation assez long
- De ne s'appliquer qu'aux espèces chimiques colorées comme par exemple.



Doc. 1 Solutions étalon de l'échelle de teinte en bleu patenté.

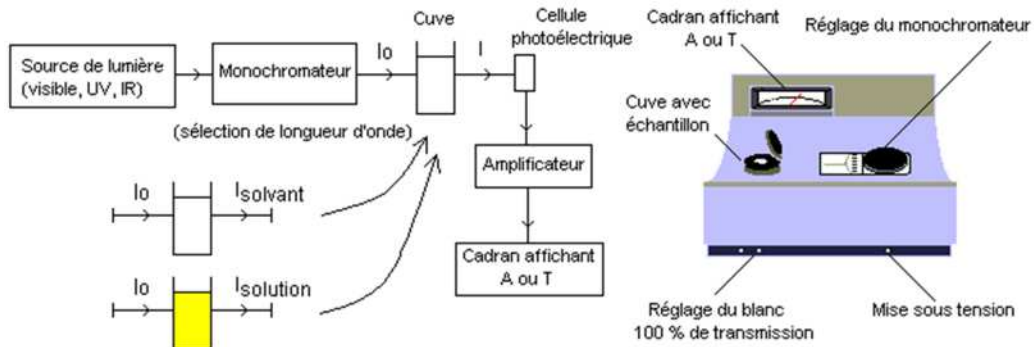
Une

2.2 Dosage par étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre

➤ cf vidéo : Dosage par étalonnage spectrophotométrique.mp4

2.2.1. Le spectrophotomètre

Un **spectrophotomètre** est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée.



Lorsqu'une radiation **monochromatique** de longueur d'onde λ traverse une solution, elle est en partie **absorbée** et en partie **transmise**. Un capteur mesure l'intensité lumineuse du faisceau après traversée de l'échantillon. L'appareil affiche alors une grandeur qui caractérise l'aptitude de l'espèce à absorber la radiation lumineuse de longueur d'onde λ . Il s'agit :

- de la **transmittance T** généralement exprimée en % qui représente la proportion de l'intensité lumineuse transmise par rapport à un échantillon de référence appelé « blanc »
- ou bien de l'**absorbance A**,

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

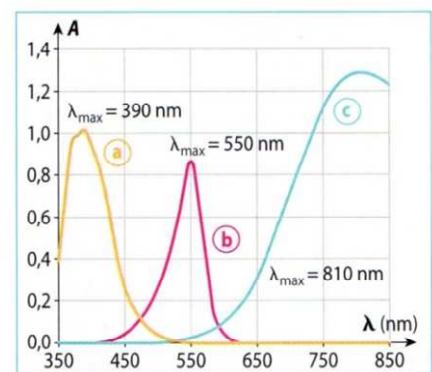
2.2.2 Allure d'un spectre UV-Visible

La courbe de l'absorbance A (en ordonnée) en fonction de la longueur d'onde λ (en abscisse), constitue le spectre de la solution contenant l'espèce étudiée.

Le domaine des longueurs d'onde s'étend de 200 à 400 nm pour les ultraviolets et de 400 à 800 nm pour le visible.

Le spectre d'une espèce présente une ou plusieurs bandes d'absorption. Chaque bande est caractérisée par :

➤ la longueur d'onde au **d'absorption λ_{\max}**



14 Spectres UV-visible : a. d'une solution de picrate de sodium, de couleur jaune ; b. d'une solution de phénolphthaléine de pH = 12, de couleur rose ; c. d'une solution de sulfate de cuivre de couleur bleue

2.2.3 Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A d'une espèce colorée en solution diluée suit la loi de **Beer-Lambert** :
L'absorbance A de la solution est **proportionnelle** à la concentration molaire C de l'espèce colorée dans la solution.

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C = \dots\dots\dots$$

ℓ est l'épaisseur de la solution traversée en cm, C la concentration en mol.L⁻¹

$\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce à la longueur d'onde λ en mol.L⁻¹.cm⁻¹

k coefficient de proportionnalité entre A et C en L. mol⁻¹

L'absorbance d'une solution est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces chimiques colorées 1,2, etc., l'absorbance de la solution est :

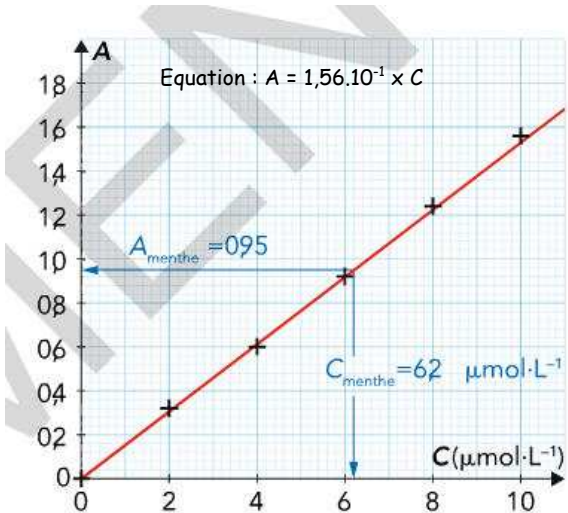
$$A = A_1 + A_2 + \dots$$

2.2.4 Choix de la longueur d'onde

- Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer une longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux.
- On fixe la longueur d'onde du spectrophotomètre sur (ou une longueur d'onde voisine), longueur d'onde où l'absorbance de la solution est maximale. A cette condition, la concentration de l'espèce à doser est déterminée avec le maximum de

2.2.5 Réalisation de la courbe d'étalonnage et exploitation

- On réalise le spectre $A=f(\lambda)$ de l'espèce colorée à doser pour déterminer son λ_{\max}
- On réalise des solutions de concentrations C connues de cet espèce: Appelées solutions étalons
- On mesure l'absorbance A de chaque solution avec un spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde λ_{\max}
- On trace le graphe $A=f(C)$: Appelé courbe d'étalonnage



* Limite de la méthode : la solution colorée doit être suffisamment diluée ($C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le spectrophotomètre ne doit pas saturer.

Courbe d'étalonnage $A = f(C)$ obtenue à 630 nm avec des solutions étalons de bleu patenté et détermination graphique de la concentration en bleu patenté dans un sirop de menthe.

La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration est une et constitue la courbe

La mesure de l'absorbance de la solution à doser permet de déterminer la concentration de l'espèce chimique colorée dans la solution :

- soit par lecture graphique
- soit par calcul à partir de l'équation modélisant la courbe d'étalonnage

3. Dosage par étalonnage d'une espèce ionique: Conductance

3.1 Loi de Kohlrausch

Loi de Kohlrausch : la conductivité σ (sigma) attribuable à une espèce ionique X dissoute dans une solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire ionique [X] de cet ion dans la solution :

$$\sigma = \lambda \times [X]$$

conductivité : σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Siemens par mètre)

conductivité molaire ionique : λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ cf tableau ci-contre

concentration molaire ionique : [X] en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ATTENTION !

L'ensemble des espèces ioniques présentes dans une solution contribue à sa conductivité.

La conductance est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces ioniques en solution, la conductivité de la solution est :

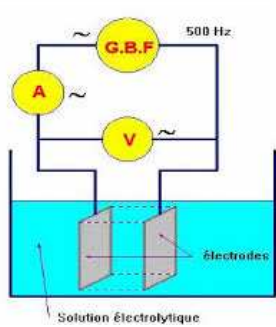
$$\sigma = \dots\dots\dots$$

Ion	Conductivité molaire ionique λ_i ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$
K^+	$7,4 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,8 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
Br^-	$7,8 \times 10^{-3}$

Fig. 2 Conductivités ioniques molaires de quelques ions à 25 °C. Noter les valeurs particulièrement élevées pour H_3O^+ et HO^- .

3.2. Le conductimètre

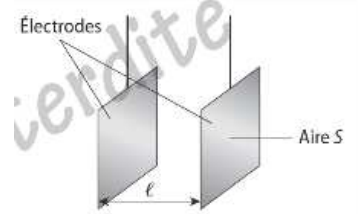
Un Conductimètre électrique, mesure la conductivité électrique d'une solution. Cet appareil est composé d'un générateur basse fréquence (courant alternatif), d'un ampèremètre et d'un voltmètre. Cette technique a été développée par Friedrich Kohlrausch en 1874 (Loi de Kohlrausch)



La conductance **G** d'une cellule conductimétrique est l'inverse de la résistance électrique :

$$G = \dots\dots\dots$$

G en Siemens (S)
i en Ampère (A)
u en Volt (V)



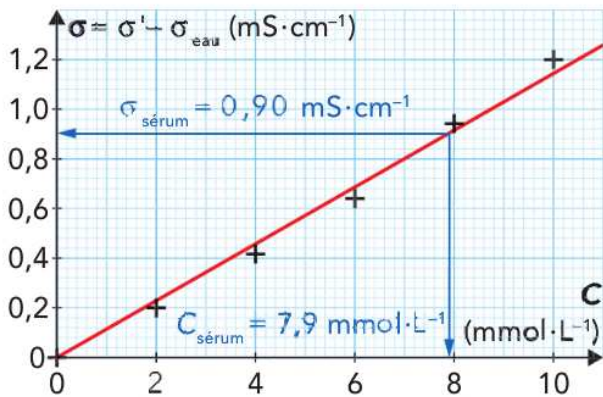
La conductance G dépend des caractéristiques géométrique de la cellule. G est proportionnelle à l'aire S et inversement proportionnelle à la distance l. Pour s'affranchir de cela, on définit la **conductivité σ** :

$$\sigma = \dots\dots\dots \text{ en } S \cdot m^{-1} \text{ (S.I.)} \quad \text{souvent mesurée en } mS \cdot cm^{-1}$$

La conductivité ainsi définit estdes caractéristiques géométriques de la cellule. **La conductivité ne dépend que de la température, de la nature des ions présents dans la solution et de leur concentration.**

3.3. Réalisation de la courbe d'étalonnage et exploitation

- On réalise des solutions de concentrations C connues en soluté apporté: Appelées solutions étalons
- On mesure la conductivité σ de chaque solution à l'aide d'un conductimètre
- On trace le graphe σ = f(C) : Appelé courbe d'étalonnage



** Limites de la méthode : la solution ionique doit être suffisamment diluée (C < 10⁻² mol·L⁻¹) et ne doit contenir qu'un seul soluté ionique.

Courbe d'étalonnage σ = f(C) obtenue avec des solutions étalons de chlorure de sodium et détermination graphique de la concentration en chlorure de sodium dans un sérum physiologique.

La représentation graphique de la conductivité en fonction de la concentration est une et constitue la **courbe d'étalonnage**.

La mesure de la conductivité de la solution à doser permet de déterminer la concentration C en soluté apporté dans la solution.

Exemple: Dans le cas du dosage de la solution de chlorure de sodium :

$$\sigma = \sigma_{eau} + \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] = \sigma_{eau} + \lambda_{Na^+} \times C + \lambda_{Cl^-} \times C = \sigma_{eau} + (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times C = \sigma_{eau} + k \times C$$

$$\sigma - \sigma_{eau} = k \times C$$

où σ_{eau} représente la contribution attribuable à tous les autres ions présents dans la solution aqueuse et C la concentration en soluté apporté C_{NaCl}

Si l'eau est de bonne qualité : σ_{eau} négligeable

$$\sigma = \dots\dots\dots$$